

不同提取溶剂和方法组合从落叶松毛虫蛹中 提取的脂肪酸成分和含量的比较

胡礼禹¹, 马玲^{1,*}, 胡礼俊², 姜嫒¹, 王慧¹

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 贵州省黔南州州农委农产品质量安全监督综合检测中心, 贵州都匀 550400)

摘要: 落叶松毛虫 *Dendrolimus superans* (Butler) 蛹个体较大, 具有很高利用价值。为明确东北落叶松毛虫蛹中脂肪酸成分, 探讨最佳提取溶剂和提取方法的组合, 分别以正己烷、石油醚和乙醚为提取溶剂, 结合超声波振荡萃取法、索氏萃取法及溶剂萃取方法热浸和冷浸 4 种提取方法提取落叶松毛虫蛹油, 并采用毛细管色谱-质谱法分析提取物的脂肪酸种类和相对含量。结果表明: 正己烷溶剂与 4 种提取方法的组合中, 溶剂萃取热浸法提取率最高, 为 25.60%。索氏萃取及溶剂萃取方法热浸和冷浸均检测到 10 种脂肪酸, 正己烷-超声波振荡萃取组合检测到 9 种脂肪酸。石油醚溶剂与 4 种提取方法的组合中, 索氏萃取提取率最高, 为 29.31%, 均检测到 10 种脂肪酸。乙醚溶剂与 4 种提取方法的组合中, 溶剂萃取冷浸法提取率最高, 为 29.11%, 检测到的脂肪酸种类为溶剂萃取冷浸法(13 种) > 索氏萃取法(12 种) > 溶剂萃取热浸法(11 种) > 超声波振荡萃取法(9 种)。在检测到的总脂肪酸中, 63% 以上为不饱和脂肪酸, 其含量受提取溶剂和方法的影响不大。因此, 适合东北落叶松毛虫蛹中脂肪酸提取的最佳组合为石油醚溶剂-索氏萃取法。

关键词: 落叶松毛虫; 蛹; 脂肪酸; 不饱和脂肪酸; 色谱-质谱法

中图分类号: Q968 文献标识码: A 文章编号: 0454-6296(2012)01-0116-08

Comparison of composition and content of fatty acids extracted from pupae of *Dendrolimus superans* (Lepidoptera: Lasiocampidae) with combinations of different extraction solvents and methods

HU Li-Yu¹, MA Ling^{1,*}, HU Li-Jun², JIANG Yuan¹, WANG Hui¹ (1. College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. The Supervision and Comprehensive Test Center of Quality and Safety of Agricultural Products of Qiannan State, Duyun, Guizhou 550400, China)

Abstract: The pupa of *Dendrolimus superans* has very high utilization value because of its large size. In order to definite the composition and content of fatty acids in pupa, and explore the optimal combination of extraction solvent and extraction method, pupa oil was extracted by 4 kinds of extraction methods (ultrasonic oscillation extraction, soxhlet extraction, and solvent extraction methods of hot soak and cold soak) in three kinds of extraction solvents (hexane, petroleum ether and ether) in this study. Capillary chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was used to analyze the composition and relative content of fatty acids. The results showed that the extraction rate using hot soak was the highest (25.60%) in hexane among the four extraction methods. Ten kinds of fatty acids were tested with each method except ultrasonic oscillation extraction (9 kinds were tested). The extraction rate using soxhlet extraction was the highest (29.31%) in petroleum ether among four extraction methods. Amount of 10 kinds of fatty acids extracted was equal using four extraction methods. The extraction rate using cold soak was the highest (29.11%) in ether among four extraction methods. Number of different kinds of fatty acids extracted was in the following order from high to low: cold soak (13) > soxhlet extraction (12) > hot soak (11) > ultrasound oscillation extraction (9). Unsaturated fatty acids accounted for more than 63% of total fatty acids, and their contents were not markedly influenced by the extraction solvent and different extraction methods. So it is proposed that the optimal extraction solvent and method for fatty acids in *D. superans* pupae are petroleum ether and soxhlet extraction.

基金项目: 黑龙江省科技支撑项目(2010-48)

作者简介: 胡礼禹, 女, 1986 生, 贵州黔南人, 硕士, 主要研究森林昆虫方向, E-mail: hly19860712@163.com

* 通讯作者 Corresponding author, E-mail: maling63@163.com

收稿日期 Received: 2011-06-30; 接受日期 Accepted: 2011-12-23

Key words: *Dendrolimus superans*; pupa; fatty acids; unsaturated fatty acids; chromatography-mass spectrometry

昆虫蛹中脂肪酸的功能研究发现, 不饱和脂肪酸具有极强的杀菌、抑菌作用, 并具有较高的抗癌功能, 对动物移植性肿瘤也有较强的抑制作用(廉振民等, 2008; 王彦平等, 2009)。其中, α -亚麻酸可显著改善人体脂质代谢, 增强机体免疫力, 具有减肥、降脂、降糖和抗衰老等多种保健功能(邹宇晓等, 2007)。除了应用于食品和医药外, 脂肪酸还被广泛应用于工业上, 如将油酸制成乳化剂、化妆品组分和其他专用化学品, 在纺织行业用作润滑剂和抗静电剂(陆鑫珠, 2007; 翁佩芳和吴祖芳, 2008)。此外, 因为昆虫脂肪酸类农药的药效优于植物脂肪酸, 因此还应用于农药生产上(刘高强和魏美才, 2008)。随着我国经济发展和昆虫利用基础研究的不断拓展, 以及工程应用技术的创新发展和完善, 特别是昆虫油脂提取技术的创新, 在不久的将来, 昆虫油脂开发利用范围将会愈来愈广泛(廉振民等, 2008)。研究发现, 蚕蛹油中的主要成分为不饱和脂肪酸(约占 72%), 其中亚油酸含量为 4%~10%(González *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2009; 吴晓霞等, 2010), α -亚麻酸含量高达 35% 左右(韩国麒, 1994; 张岫美等, 2003; 潘文娟等, 2011)。

自然界中害虫是一个相对概念, 当害虫被加以利用后, 可变害为益, 成为资源昆虫的一部分(DeFoliart, 1992, 1994; Chen and Akre, 1994; 何剑中和刘化琴, 1996; 何洪英等, 2002; 刘高强和魏美才, 2008)。

落叶松毛虫 *Dendrolimus superans* (Butler) 是鳞翅目(Lepidoptera) 枯叶蛾科(Lasiocampidae) 松毛虫属 *Dendrolimus* 的昆虫, 国内外均有分布。幼虫食性较广, 主要食害针叶, 暴发时吃光针叶。落叶松毛虫蛹个体较大(长 40~60 mm), 比蚕蛹(长 26~30 mm) 要大得多。有学者研究发现, 同一种昆虫中脂肪含量以蛹、幼体和越冬期为高。

落叶松毛虫蛹大量发生时, 虫口密度大, 分布较为集中, 野外采集方便(刘高强等, 2004)。而落叶松毛虫蛹中脂肪酸的种类、含量等方面的研究报道较少, 特别是对东北林区的落叶松毛虫蛹的研究未见报道。本研究以东北落叶松毛虫蛹为材料, 以正己烷、石油醚和乙醚为提取试剂, 结合超声波振荡萃取、索氏萃取、溶剂萃取热浸法和冷浸法 4 种提取方法提取蛹油, 采用 GC-MS 分析蛹油中脂肪

酸种类和含量, 期望明确落叶松毛虫蛹中脂肪酸的成分及含量。该研究的顺利完成将为落叶松毛虫蛹从资源角度利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试虫、主要试剂和仪器

1.1.1 试虫: 落叶松毛虫蛹于 2010 年 7 月采自黑龙江省齐齐哈尔市甘南县林业局下属林场的一片落叶松幼龄林, 采摘后装于养虫笼。

1.1.2 试剂: 正己烷(沸程 65~69℃)、石油醚(沸程 60~90℃)、乙醚(沸点 34.5℃)、甲醇、氢氧化钾、无水硫酸钠均为分析纯, 均购于哈尔滨伊事达试剂公司。

1.1.3 仪器: B240/38 型索氏提取器(天津市天玻玻璃仪器有限公司生产); DK-S14 型电热恒温水浴锅(上海森信实验仪器有限公司生产); KQ 型超声波清洗仪(济南天华超声电子仪器有限公司生产); RE-52AA 型旋转蒸发器(郑州长城科工贸有限公司生产); LXJ-II 型离心机(上海医用仪器分析厂生产); BS224S 型千分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 6890N-5973i 型 GC-MS(美国安捷伦公司); FZ102 型微型粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司, 粉碎效果 30 目)。

1.2 落叶松毛虫蛹油的提取

将采集的蛹剥掉茧壳后, 在 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干, 用粉碎机粉碎, 存放在 4°C 冰箱中备用。

1.2.1 超声波振荡萃取: 称取 5 g 蛹粉末, 放入 250 mL 三角瓶中, 分别加入 100 mL 提取剂(正己烷、石油醚和乙醚), 下同。塞上瓶塞, 超声波提取 40 min。超声完毕后, 提取液静置 40 min, 于 50 mL 离心管中, 3 000 r/min 离心 10 min, 于 40°C , 100~110 r/min 下旋转蒸发出提取剂(吴晓霞等, 2010), 即可得蛹油。

1.2.2 索氏萃取: 称取 5 g 蛹粉末, 用滤纸将其包好, 放入索氏提取器中, 加入提取剂, 在提取剂沸点下提取 4 h(刁全平等, 2009)。待提取液冷却至室温, 过滤, 于 40°C , 100~110 r/min 下旋转蒸发出提取剂, 即可得蛹油。

1.2.3 溶剂萃取热浸法: 称取 5 g 蛹粉末, 放入 300 mL 三角瓶中, 放入 40°C 恒温水浴锅中, 加入提取

剂, 加热 4 h, 待提取液冷却至室温, 过滤, 于 40℃ 100 ~ 110 r/min 下旋转蒸发出提取剂, 即可得蛹油。

1.2.4 溶剂萃取冷浸法: 称取 5 g 蛹粉末, 放入 100 mL 烧杯中, 加入提取剂, 用封口膜封口, 室温 20℃ 下浸提 24 h。提取液过滤, 于 40℃ 100 ~ 110 r/min 下旋转蒸发出提取剂, 即可得蛹油。

以上 4 种提取方法分别与 3 种溶剂(正己烷、石油醚和乙醚)组合进行蛹油提取试验, 每种组合进行 3 次重复试验。

1.3 蛹油提取率

蛹油提取率计算公式如下:

提取率(%) = 提取蛹油重(g) / 蛹粉末(g) × 100%。

1.4 样品的甲酯化

油样分别用其提取剂 8 mL 溶解后, 加入 2 mL 0.5 mol/L KOH-甲醇溶液, 在各溶剂沸程下回流 20 min, 加入 12 mL 蒸馏水, 超声 5 min (100 W), 离心 10 min (3 000 r/min), 用无水硫酸钠干燥(周琼等, 2006)。用 10 mL 注射器、0.45 μm 过滤器(一次性)过滤上清液, 收集滤液于 2 mL 玻璃小瓶中, 进行 GC/MS 和 GC 定性、定量分析。

1.5 GC/MS 条件

毛细管色谱柱 DB-17MS, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm, 汽化室温度 270℃, 载气氦气, 柱流量 1 mL/min, 不分流进样, 进样量 1 μL。程序升温: 除以乙醚为提取剂中的超声波提取和索氏提取样 50℃ 保留 4 min 以 5℃/min 升至

250℃ 保留 5 min; 其余样 100℃ 保留 4 min 以 5℃/min 升至 230℃ 保留 5 min。GC-MSD 接口温度 280℃。质谱条件: 电离源 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230℃, 扫描范围: 15 ~ 500 amu(原子质量单位)。

1.6 数据处理与分析

使用 SPSS 16.0 软件对提取率进行 One Way ANOVA 分析, 并用 LSD 法进行多重比较。对照 NIST02 谱库得出相应脂肪酸种类, 采用峰面积归一法, 得各脂肪酸相对含量。

2 结果与分析

2.1 不同溶剂和提取方法组合下的落叶松毛虫蛹油提取率

表 1 显示, 乙醚与 4 种提取方法组合中, 提取率差异显著, 而石油醚与 4 种提取方法组合中, 溶剂萃取热浸法和冷浸法之间差异不显著, 乙醚与 4 种提取方法组合中, 超声波振荡萃取、索氏萃取及溶剂萃取冷浸法之间差异不显著。提取率最高的是石油醚-索氏萃取组合, 为 29.31%, 其次是乙醚-溶剂萃取冷浸法组合, 为 29.11%; 提取率最低的是乙醚-超声波振荡萃取组合, 为 19.60%, 这可能是由于乙醚沸点(34.5℃)较正己烷(65 ~ 69℃)和石油醚(60 ~ 90℃)低, 提取过程中容易挥发, 使提取率较低。

表 1 不同溶剂和提取方法组合下的落叶松毛虫蛹油提取率(%)

Table 1 The extraction yield (%) of pupae of *Dendrolimus superans* with combinations of different extraction solvents and methods

提取方法 Extraction methods	溶剂 Solvent		
	正己烷 Hexane	石油醚 Petroleum ether	乙醚 Ether
超声振荡萃取法 Ultrasonic oscillation extraction	24.76 ± 0.25 b	27.10 ± 0.07 c	19.60 ± 0.21 d
索氏萃取法 Soxhlet extraction	25.10 ± 0.22 ab	29.31 ± 0.08 a	26.22 ± 0.16 b
溶剂萃取热浸法 Hot soak of solvent extraction	25.60 ± 0.28 a	28.04 ± 0.05 b	24.45 ± 0.09 c
溶剂萃取冷浸法 Cold soak of solvent extraction	24.68 ± 0.05 b	27.92 ± 0.13 b	29.11 ± 0.07 a

表中数据用平均值 ± 标准差表示; 同列数据后不同小写字母表示在同种提取溶剂下不同提取方法之间具有显著差异($P < 0.05$, LSD 检验)。Data in the table are represented as mean ± SD, while those followed by different small letters within the same column are significantly different among the same extraction solvent combining four extraction methods ($P < 0.05$, LSD test).

2.2 正己烷和 4 种提取方法组合得到蛹油的脂肪酸组成和含量

总离子流色谱图中, 脂肪酸的保留时间均在

18 ~ 28 min(图 1), 相同脂肪酸的保留时间及峰面积相差不大, 可能是不同方法提取同种物质, 提取出的纯度不同或测定时人为进样速度不同造成。

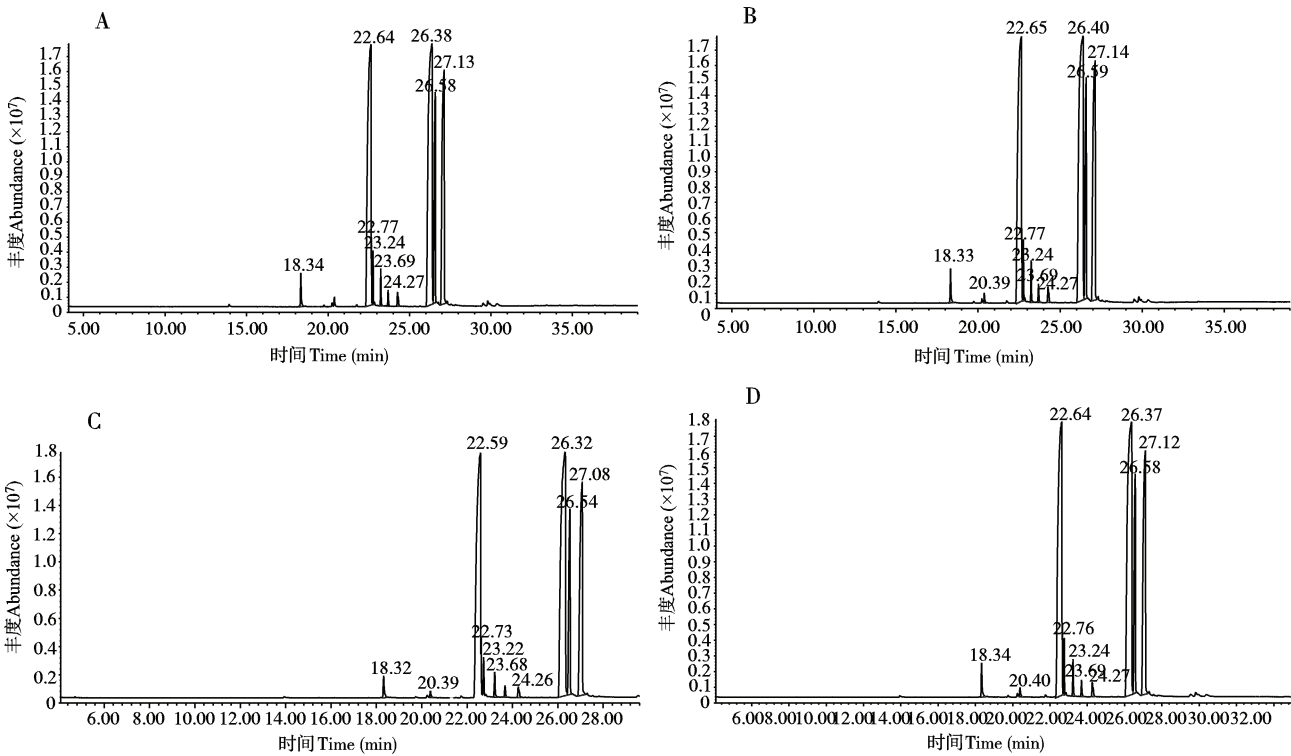


图 1 正己烷与 4 种提取方法组合得到落叶松毛虫蛹油中脂肪酸甲酯的总离子流图

Fig. 1 Total ion current of fatty acids methyl esters in pupa oil of *Dendrolimus superans* in hexane extracted with four extraction methods

A: 超声波提取 Ultrasonic oscillation extraction; B: 索氏提取 Soxhlet extraction; C: 溶剂萃取热浸法 Solvent extraction of hot soak; D: 溶剂萃取冷浸法 Solvent extraction of cold soak. 下同 The same below.

表 2 正己烷与 4 种提取方法组合得到落叶松毛虫蛹油中脂肪酸甲酯的组成及相对含量

Table 2 The composition and relative content of fatty acid methyl esters in pupa oil of *Dendrolimus superans* in hexane extracted with four extraction methods

序号 No.	化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	分子量 Molecular weight	相对含量(%) Relative content				相似度(%) Similarity
				A	B	C	D	
1	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	$C_{15}H_{30}O_2$	242	0.945	0.894	0.798	0.956	96
2	十五碳酸甲酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	$C_{16}H_{32}O_2$	256	—	0.261	0.225	0.253	98
3	7,10,13-十六碳酸三烯酸甲酯 7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{28}O_2$	264	0.829	0.848	0.729	0.824	93
4	棕榈油酸甲酯 Methyl palmitoleate	$C_{17}H_{32}O_2$	268	1.079	1.102	2.019	1.084	99
5	棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270	32.257	32.031	33.203	36.137	98
6	14-甲基十六烷酸甲酯 Methyl 14-methyl hexadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.423	0.433	0.372	0.413	98
7	十七碳酸甲酯 Methyl heptadecanoate	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.564	0.589	0.501	0.561	98
8	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	$C_{19}H_{32}O_2$	292	18.337	18.407	17.803	18.057	99
9	8,11-十八碳二烯酸甲酯 8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	$C_{19}H_{34}O_2$	294	8.948	8.944	8.557	8.780	99
10	反式-9-十八烯酸甲酯 Elaidic acid methyl ester	$C_{19}H_{36}O_2$	296	36.619	36.492	35.793	36.137	99

—: 未检测到 Not detected. 表 4 同 The same for Table 4.

除超声波振荡萃取法外(无十五碳酸),其余3种提取方法得到的脂肪酸种类均相同,为10种(表2)。4种提取方法得到的同种脂肪酸,相对百分含量相差不大(棕榈酸除外)。在总脂肪酸中,不饱和脂肪酸占65.81%(超声波振荡萃取法) > 65.79%(索氏萃取法) > 64.89%(溶剂萃取热浸法) > 64.88%(溶剂萃取冷浸法)。

2.3 石油醚和4种提取方法组合得到蛹油的脂肪酸组成和含量

离子流色谱图中脂肪酸的保留时间均在18~28 min(图2),与图1中脂肪酸的保留时间相同,且相同脂肪酸的保留时间相差小。

石油醚结合4种提取方法得到的脂肪酸种类相同,均为10种,相同脂肪酸的相对百分含量相差不大(表3)。由此看出,石油醚提取出的脂肪酸种类和数量均相同,相对百分含量相差也小,这与石油醚沸程(60~90℃)较高有关,沸点高,提取过程中不易挥发,提取出的蛹油量较大。在总脂肪酸中,不饱和脂肪酸占65.45%(超声波振荡萃取法) > 65.25%(溶剂萃取冷浸法) > 65.07%(溶剂萃取热浸法) > 64.71%(索氏萃取法)。

2.4 乙醚和4种提取方法组合得到蛹油中脂肪酸组成和含量

总离子流色谱图中,溶剂萃取热浸法脂肪酸的保留时间与图1和图2中脂肪酸的保留时间相同:18~28 min,溶剂萃取冷浸法脂肪酸的保留时间在18~30 min,超声波振荡萃取脂肪酸的保留时间在28~38 min,索氏萃取脂肪酸的保留时间在28~40 min(图3)。明显看出,超声波振荡萃取法和索氏萃取法出现物质峰的时间推后10 min,这与两者的测定方法(50℃保留4 min以5℃/min升至250℃保留5 min)不同于其他样品的测定方法(100℃保留4 min,以5℃/min升至230℃保留5 min)有关。

乙醚与4种提取方法组合得到的脂肪酸,鉴定出13种(表4),较正己烷和石油醚萃取得到的脂肪酸多3种:14-甲基十五酸、油酸和醋酸(9Z, 12E)-9,12-四戊环。4种提取方法中鉴定出的脂肪酸种类总数存在明显差别:超声波振荡萃取法(9) < 溶剂萃取热浸法(11) < 索氏萃取法(12) < 溶剂萃取冷浸法(13),这可能与乙醚和4种提取方法组合提取率差异显著有关,得到的相同脂肪酸的相对百分含量相差不大(除14-甲基十五酸)。在总脂肪

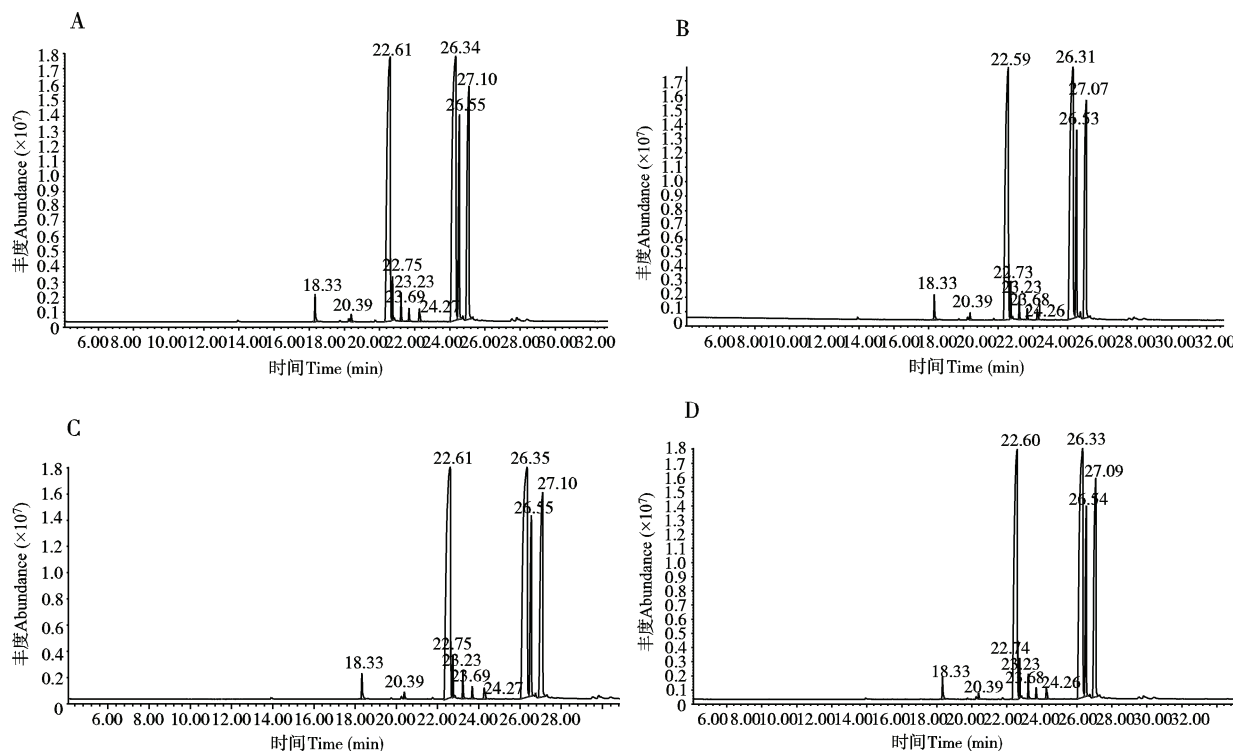


图2 石油醚与4种方法组合得到蛹油中脂肪酸甲酯的总离子流图

Fig. 2 Total ion current of fatty acid methyl esters in pupa oil of *Dendrolimus superans* in petroleum ether extracted with four extraction methods

表3 石油醚与4种方法组合得到落叶松毛虫蛹油中脂肪酸甲酯的组成及相对含量

Table 3 Composition and relative content of fatty acid methyl esters in pupa oil of *Dendrolimus superans* in petroleum ether extracted with four extraction methods

序号 No.	化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	分子量 Molecular weight	相对含量(%) Relative content				相似度(%) Similarity
				A	B	C	D	
1	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.857	0.917	0.899	0.817	96
2	十五碳酸甲酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.243	0.243	0.232	0.219	98
3	7,10,13-十六碳酸三烯酸甲酯 7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	0.748	0.729	0.779	0.717	92
4	棕榈油酸甲酯 Methyl palmitoleate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.996	0.989	1.032	1.011	99
5	棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	32.555	33.279	32.874	32.833	98
6	14-甲基十六烷酸甲酯 Methyl 14-methyl hexadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.382	0.359	0.393	0.373	98
7	十七碳酸甲酯 Methyl heptadecanoate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.518	0.495	0.528	0.505	99
8	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	18.176	18.059	18.091	18.058	99
9	8,11-十八碳二烯酸甲酯 8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	8.868	8.554	8.691	8.687	99
10	反式-9-十八烯酸甲酯 Elaidic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	296	36.657	36.375	36.481	36.779	99

酸中，不饱和脂肪酸占 66.05%（索氏萃取法）>66.00%（溶剂萃取冷浸法）>65.40%（溶剂萃取热浸法）>64.17%（超声波振荡萃取法）。

3 讨论

本研究采用 3 种溶剂与 4 种提取方法组合提取落叶松毛虫蛹脂肪酸，分析脂肪酸的保留时间、相对含量及数量，发现以石油醚为提取剂，索氏萃取 4 h 的提取率最高，为 29.31%。

综合图 1, 2 及图 3 可得，不同提取溶剂和提取方法提取同种物质经 GC/MS 测定得出物质峰保留时间和面积因物质纯度(C 含量)、测定时间、测定方法的不同出现差异；也可能因同一色谱柱用的时间过长，样品的残留和柱效本身下降而改变了保留机制。本研究中不饱和脂肪酸含量最高的是乙醚提取剂-索氏萃取组合，含量为 66.05%，与云南松毛虫 *Dendroimus houi* Lajonquiere 蛹 63.59% 和文山松毛虫 *D. punctatus wenshanensis* Tsai et Liu 蛹 61.69% 中不饱和脂肪酸含量进行比较(何剑中等, 1999)，其含量更丰富，但数量不多，可能是因不饱和脂肪酸特别是多不饱和脂肪酸化学性质不稳定，在提取和甲酯化处理的过程中被氧化，从而使所得数量减少(刁全平等, 2009)。不饱和脂肪酸中，ω-3 型的

亚麻酸、反式-9-十八烯酸的相对含量均在 17.30% 及 35.53% 以上，说明含量受提取溶剂和提取方法影响较小，在提取过程中也不易被氧化，稳定性好。正己烷和石油醚萃取得到的饱和脂肪酸主要以棕榈酸为主，相对含量达 32% 以上，与李孟楼等(2006)的研究相符，而乙醚萃取得到的饱和脂肪酸主要为 14-甲基十五烷酸，相对含量达 31% 以上。

昆虫油脂中含有多种生物活性物质，如奇数碳脂肪酸具有抗癌活性(廉振民等, 2008)。本研究中提取出的奇数碳脂肪酸有十五碳酸和十七碳酸，最低含量分别为 0.22% 和 0.49%，较林晓珊等(2009)研究的蚕蛹油中的含量高(0.04% 和 0.06%)。3 种提取溶剂萃取得到的脂肪酸种类共同含有肉豆蔻酸、十五碳酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七碳酸和亚麻酸等 10 种脂肪酸。乙醚萃取得到的脂肪酸种类较正己烷和石油醚多，但不如后两者均匀，可能是乙醚沸点较低，在空气中容易挥发，且在空气的作用下能氧化成过氧化物、醛和乙酸，暴露于光线下能促进其氧化导致在提取和甲酯化的过程中脂肪酸的种类也随着变化。

综合所述，将落叶松毛虫蛹以资源角度利用的同时，通过开发利用来降低其种群量，这样也可减小因大量使用农药防治而带来的环境污染(刘高强

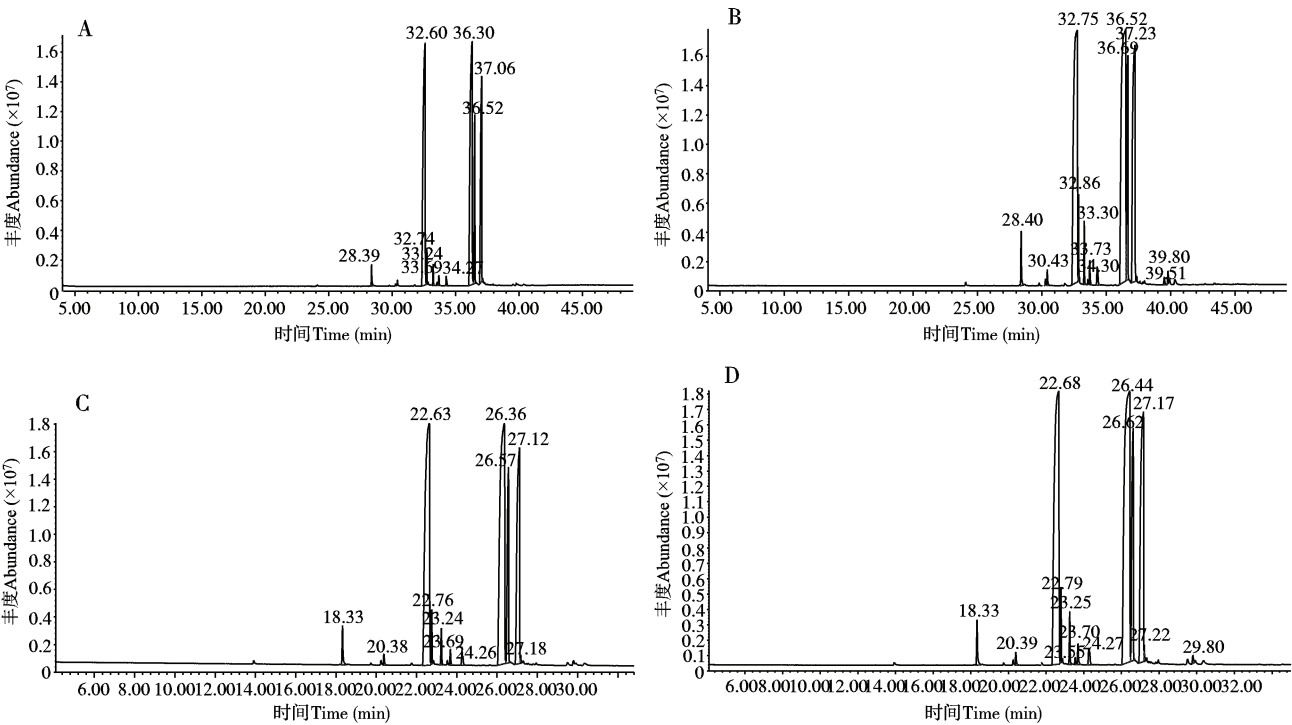


图3 乙醚与4种提取方法组合得到落叶松毛虫蛹油中脂肪酸甲酯的总离子流图
Fig. 3 Total ion current of fatty acid methyl esters in pupa oil in ether extracted with four extraction methods

表4 乙醚与4种提取方法组合得到落叶松毛虫蛹油中脂肪酸甲酯的组成及相对含量
Table 4 Composition and relative content of fatty acid methyl esters in pupa oil of *Dendrolimus superans* in ether extracted with four extraction methods

序号 No.	化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	分子量 Molecular weight	相对含量(%) Relative content				相似度(%) Similarity
				A	B	C	D	
1	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.881	1.122	1.127	1.002	96
2	十五碳酸甲酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	—	0.328	0.304	0.292	97
3	7,10,13-十六碳酸三烯酸甲酯 7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	0.712	1.025	0.892	0.921	93
4	棕榈油酸甲酯 Methyl palmitoleate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	1.005	1.244	1.145	1.153	99
5	14-甲基十五酸甲酯 Methyl 14-methyl hexadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	34.088	31.198	33.179	31.492	99
6	棕榈酸乙酯 Palmitic acid ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	—	—	—	0.152	98
7	14-甲基十六烷酸甲酯 Methyl 14-methyl hexadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.368	0.516	0.420	0.453	97
8	十七碳酸甲酯 Methyl heptadecanoate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.489	0.682	0.570	0.616	98
9	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	17.375	18.165	17.985	18.174	99
10	8,11-十八碳二烯酸甲酯 8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	8.357	8.941	8.658	9.007	99
11	反式-9-十八烯酸甲酯 Elaidic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	36.724	36.295	35.534	36.313	99
12	油酸乙酯 Ethyl oleate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	—	0.227	0.185	0.228	99
13	醋酸(9Z,12E)-9,12-四戊环 9,12-Tetradecadien-1-ol, acetate, (Z, E)-	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252	—	0.256	—	0.198	80

等, 2004)。落叶松毛虫蛹中含有的脂肪酸具有食用价值、医用价值和工业价值, 对其进行合理的资源化管理和利用将产生巨大的经济效益和生态效益。

参考文献 (References)

- Chen Y, Akre RD, 1994. Ants used as food and medicine in China. *Food Insect Newsletter*, 7(2): 8–10.
- DeFoliart GR, 1992. Insects as human food; Gene DeFoliart discusses some nutritional and economic aspects. *Crop Protection*, 11: 395–399.
- DeFoliart GR, 1994. Ant used as food. *The Food Insect Newsletter*, 4(1): 1–6.
- Diao QP, Hou DY, Hui RH, Li TC, Guo H, Jiang XG, 2009. Research of fatty acids in yellow croaker by different extraction methods. *Journal of Anshan Normal University*, 11(6): 32–34. [刁全平, 侯冬岩, 回瑞华, 李铁纯, 郭华, 姜显光, 2009. 不同方法提取黄花鱼中脂肪酸的研究. 鞍山师范学院学报, 11(6): 32–34]
- González S, Flick GJ, O'Keefe SF, Duncan SE, McLean E, Craig SR, 2006. Composition of farmed and wild yellow perch (*Perca flavescens*). *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 720–726.
- Han GQ, 1994. Lipid Chemistry. Henan Science and Technology Press, Zhengzhou. 19–25. [韩国麒, 1994. 油脂化学. 郑州: 河南科学技术出版社. 19–25]
- He HY, Li HJ, Yang J, Tong HR, 2002. Utilization and research progress of edible resource insects. *Food Science and Technology*, (7): 29–31. [何洪英, 李华钧, 杨坚, 童华荣, 2002. 食用资源昆虫的利用及研究进展. 食品科技, (7): 29–31]
- He JZ, Huang Y, Cui YZ, Lu N, Niu JH, 1999. Comparison and assessment of the nutritive compositions of the pupae of two pine caterpillars. *Journal of Southwest Forestry College*, 19(1): 46–49. [何剑中, 黄茵, 崔永中, 卢南, 牛建华, 1999. 两种松毛虫蛹的营养成分比较及其评价. 西南林学院学报, 19(1): 46–49]
- He JZ, Liu HQ, 1996. Exploitation and sustainable utilization of forest pest resources. *Ecological Economy*, (3): 39–41. [何剑中, 刘化琴, 1996. 森林害虫资源的开发与持续利用. 生态经济, (3): 39–41]
- Li ML, Li SM, Wang D, Liu RP, 2006. Fatty acid composition and contents of five insect species. *Chinese Bulletin of Entomology*, 43(2): 226–228. [李孟楼, 李生梅, 王敦, 刘汝平, 2006. 五种昆虫脂肪酸组分与含量分析. 昆虫知识, 43(2): 226–228]
- Lian ZM, Li WB, Liu WX, Wu ML, 2008. Application and research progress on lipids from Chinese insects. *Journal of Yan'an University (Natural Science Edition)*, 27(1): 59–63. [廉振民, 李文宾, 刘万霞, 吴敏丽, 2008. 中国昆虫油脂的开发利用及研究现状. 延安大学学报(自然科学版), 27(1): 59–63]
- Lin XS, Huang XL, Wu HQ, Huang F, Ma YF, 2009. Identification of fatty acids composition and type in silkworm pupa oil by GC/MS and NMR. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 30(3): 171–174. [林晓珊, 黄晓兰, 吴惠勤, 黄芳, 马叶芬, 2009. 蚕蛹油中脂肪酸组成及其酯型鉴定. 质谱学报, 30(3): 171–174]
- Liu GQ, Wei MC, 2008. Advances in utilization and development of insects resources. *Journal of Northwest Forestry University*, 23(6): 142–146. [刘高强, 魏美才, 2008. 昆虫资源开发与利用的新进展. 西北林学院学报, 23(6): 142–146]
- Liu GQ, Wei MC, Wang XL, 2004. Preliminary discussion on management of pests as resource of *Dendrolimus* spp. *Journal of Northwest Forestry University*, 19(4): 119–123. [刘高强, 魏美才, 王晓玲, 2004. 松毛虫资源开发及其资源化管理的初步设想. 西北林学院学报, 19(4): 119–123]
- Lu LZ, 2007. Production and application of fatty acid in China. *Fine and Specialty Chemicals*, 15(1): 24–28. [陆鑫珠, 2007. 我国脂肪酸的生产和应用. 精细与专用化学品, 15(1): 24–28]
- Pan WJ, Fang TT, Liao AM, Zhang HX, Wei ZJ, 2011. Character and fatty acid composition of silkworm pupal oil. *Food Science*, 32(4): 148–151. [潘文娟, 方婷婷, 廖爱美, 张海祥, 魏兆军, 2011. 不同蚕蛹油中脂肪酸的性状及组分分析. 食品科学, 32(4): 148–151]
- Wang YP, Liu J, Wu YM, Liu LE, Lv QJ, Wu YJ, 2009. Analysis of nutrition composition on silkworm pupa. *Journal of Zhengzhou University (Medical Sciences)*, 44(3): 638–641. [王彦平, 刘洁, 吴予明, 刘利娥, 吕全军, 吴拥军, 2009. 蚕蛹的营养成分分析. 郑州大学学报(医学版), 44(3): 638–641]
- Wei ZJ, Liao AM, Zhang HX, Liu J, Jiang ST, 2009. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of silkworm pupal oil applying the response surface methodology. *Bioresource Technology*, 100: 4214–4219.
- Weng PF, Wu ZF, 2008. Advances of hydroxyl fatty acids production by bioconversion of fatty acids with microbe. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 23(1): 203–206. [翁佩芳, 吴祖芳, 2008. 脂肪酸微生物转化生产羟基脂肪酸的研究进展. 中国粮油学报, 23(1): 203–206]
- Wu XX, Li JK, Zhang YY, 2010. Ultrasound-assisted extraction and antioxidation stability of silkworm pupa oil. *Scientia Agricultura Sinica*, 43(8): 1677–1687. [吴晓霞, 李建科, 张研字, 2010. 蚕蛹油超声波辅助萃取及其抗氧化稳定性. 中国农业科学, 43(8): 1677–1687]
- Zhang YM, Deng SH, Wei XB, Ding H, Lou HY, Huang GH, Wu BJ, 2003. Studies on preparation method and analysis of α -linolenic acid from silkworm oil. *Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics*, 24(5): 222–223. [张岫美, 邓树海, 魏欣冰, 丁华, 姜海燕, 黄桂华, 吴葆杰, 2003. 蚕蛹油 α -亚麻酸提取工艺研究和成分分析. 中国生化药物杂志, 24(5): 222–223]
- Zhou Q, Zhou ZJ, Zhou DG, Hu J, Yang W, Yang CP, 2006. Analysis of nutritional component of *Tenebrio molitor* (L.) pupa. *Sichuan Animals*, 25(4): 809–812. [周琼, 周祖基, 周定刚, 胡杰, 杨伟, 杨春平, 2006. 黄粉虫蛹的营养成分分析. 四川动物, 25(4): 809–812]
- Zou YX, Wu YM, Liao ST, Liu XM, Shi Y, Chen ZY, 2007. Effects of different extraction methods on the fatty acid compositions and physico-chemical characteristics of oil from residual pupa in carry-over cocoons. *Sericultural Science*, 33(4): 620–624. [邹宇晓, 吴娱明, 廖森泰, 刘学铭, 施英, 陈智毅, 2007. 不同萃取方法对缫丝蛹油脂肪酸组成及理化性质的影响. 蚕业科学, 33(4): 620–624]

(责任编辑: 袁德成)